

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09C 1/00, C09D 5/36, 11/02, C08K 9/02, A61K 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/61529 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03423		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Mai 1999 (18.05.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 23 866.5 28. Mai 1998 (28.05.98) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE). SCHÜL, Norbert [DE/DE]; Tulpenweg 6, D-64646 Heppenheim (DE). OSTERRIED, Karl [DE/DE]; Messeler Weg 20 b, D-64807 Dieburg (DE). MUNZ, Johann [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 10, D-68649 Groß-Rohrheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).			

(54) Title: PIGMENT MIXTURE

(54) Bezeichnung: PIGMENTMISCHUNG

(57) Abstract

The invention relates to pigment mixtures consisting of at least two constituents, constituent A being SiO₂ flakes coated with one or several metal oxides and/or metals and constituent B being effect pigments. The invention also relates to the use of said pigment mixtures in paints, dyes, printing inks, master batches, plastics and cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metallociden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B Effektpigmente sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Masterbatches, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

Veröffentlicht*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Pigmentmischung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere beschichtete oder unbeschichtete Effektpigmente sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

5

10 Deckvermögen und Glanz sind bei plättchenförmigen Pigmenten oftmals nur schwer gleichzeitig in befriedigendem Ausmaß zu realisieren. So zeichnen sich etwa mit einer oder mehreren dünnen Metalloxidschichten belegte Glimmerplättchen oder SiO₂-Flakes durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz, gleichzeitig aber auch wegen des durchsichtigen

15 Substrats durch eine hohe Transparenz und damit ein vergleichsweises geringes Deckvermögen, aus.

So wird in der EP 0 562 329 ein Pigmentgemisch beansprucht enthaltend eisenoxidbeschichtete Aluminiumflakes in Kombination mit eisenoxid-20 beschichteten Glimmerpigmenten.

Aus der DE-A-42 40 511 ist eine Pigmentmischung bekannt, die aus einem Interferenzpigment und einem plättchenförmigen Farbpigment besteht. Das Interferenzpigment sind mit Metalloxiden beschichtete

25 Glimmer- oder SiO₂-Flakes und das Farbpigment können farbige, unbeschichtete SiO₂-Flakes sein. Dieses Pigmentgemisch wird in Lacke, Druckfarben oder Kunststoffen eingearbeitet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es eine Pigmentmischung

30 bereitzustellen, die sich durch ein relativ hohes Deckvermögen auszeichnet und sich gut in das jeweilige Anwendungssystem einarbeiten lässt und bei der gleichzeitig eine Trennung Pigment/Farbmittel im System weitgehend ausgeschlossen ist.

35 Überraschenderweise wurde nun eine Pigmentmischung gefunden, die keine der oben angegebenen Nachteile aufweist. Das erfindungsgemäße

Pigmentgemisch besteht aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere Effektpigmente sind. Durch die Zumischung der Effektpigmente zu den beschichteten SiO₂-Flakes 5 kann den Anwendungssystemen ein Mehrfachflop verliehen werden, der Farbeffekt wird verstrkrt und neuartige Farbeffekte werden erzielt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Pigmentgemisch bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder 10 mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere Effektpigmente sind.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Formulierungen, wie z. B. Farben, Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Agrarfolien und kosmetische 15 Formulierungen, die das erfindungsgemäße Pigmentgemisch enthalten.

Die beschichteten SiO₂-Flakes können in jedem Verhältnis mit den Effektpigmenten gemischt werden. Vorzugsweise ist das Verhältnis von Komponente A zu Komponente B 1 : 10 bis 10 :1, insbesondere 3 : 1 bis 20 5 : 1.

Die vorzugsweise nach der WO 93/08237 auf einem endlosen Band hergestellten SiO₂-Flakes basieren auf einer plättchenförmigen, transparenten Matrix und besitzen in der Regel eine Dicke zwischen 0,1 und 5 µm, 25 insbesondere zwischen 0,2 und 2,0 µm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 100 µm, und insbesondere zwischen 5 und 40 µm. Die SiO₂-Flakes werden mit ein oder mehreren Metalloxidschichten und/oder Metallschichten versehen. Geeignete Metalloxide oder Metall-30 oxidgemische sind beispielsweise Titandioxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Eisenoxide und/oder Chromoxid, insbesondere TiO₂ und/oder Fe₂O₃. Die Beschichtung der SiO₂-Flakes kann z.B. erfolgen wie in der WO 93/08237 (naßchemische Beschichtung) oder DE-OS-196 14 637 (CVD-Verfahren) beschrieben.

Anstelle der äußeren Metalloxidschicht kann auch eine semitransparente Schicht eines Metalls verwendet werden. Geeignete Metalle dafür sind beispielsweise Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au, oder Ni. Bevorzugte Pigmente weisen folgenden Schichtaufbau auf: SiO₂-Flakes + Metall + 5 SiO₂ + Metalloid.

Zur Erzielung spezieller Farbeffekte können in die hoch- bzw. niedrigbrechenden Metalloxidschichten zusätzlich noch feinteilige Partikel im Nanometergrößenbereich eingebracht werden. Als geeignet dafür erweisen sich beispielsweise feinteiliges TiO₂ oder feinteiliger Kohlenstoff (Ruß) mit Teilchengrößen im Bereich von 10 - 250 nm. Durch die lichtstreuenden Eigenschaften derartiger Partikel kann gezielt auf Glanz und Deckvermögen Einfluß genommen werden. Vorzugsweise sind die SiO₂-Flakes mit ein 10 oder mehreren Metalloxiden beschichtet.

Als Komponente B für die erfindungsgemäße Pigmentmischung sind alle 15 dem Fachmann im Effektpigmentsektor gängigen Effektpigmente, wie z.B. Metalleffektpigmente, wie Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn und ihre Legierungen geeignet. Aluminium- und Goldbronzelegierungen sind bevorzugt 20 zu nennen, insbesondere solche, die eine Partikelgröße von 2 bis 40 µm aufweisen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgemische beschichtetes plättchenförmiges Eisenoxid, Aluminiumflakes oder beschichtete Aluminiumflakes. Derartige Effektpigmente werden von der BASF unter dem Namen Paliocrom®, von den Eckart-Werken unter dem 25 Namen Standard® und von der Firma Flex vertrieben. Weiterhin zu nennen sind Perlglanzpigmente, mit Metalloxiden, wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃, beschichtete Al₂O₃-Flakes, Graphitplättchen, BiOCl oder Glasflakes.

Perlglanzpigmente, mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete 30 Glimmerschuppenpigmente, sind erhältlich z.B. von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, unter dem Handelsnamen Iridin®. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 35 32 11 602 und 32 53 017. Insbesondere werden mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃

beschichtete Glimmerpigmente eingesetzt. Als Schichtsilikat sind sowohl der natürliche als auch der synthetische Glimmer geeignet.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung ist einfach und leicht handzu-
5 haben. Die Pigmentmischung kann durch einfaches Einröhren in das Anwendungssystem eingearbeitet werden. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann zur Pigmentierung von
10 Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Agrarfolien, Knopfpasten, Saatgut-
beschichtung, Lebensmitteleinfärbung, Arzneimittelüberzügen oder
kosmetischen Formulierung verwendet werden. Die Konzentration der
Pigmentmischung im zu pigmentierendem Anwendungssystem liegt in der
Regel zwischen 0,01 und 50 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5
15 Gew.% bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in
der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

Kunststoffe enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Mengen
20 von 0,1 bis 50 Gew. %, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.%, zeichnen sich
häufig durch einen besonderen Sparkle-Effekt aus.

Im Lackbereich, insbesondere im Automobillack, wird das Pigmentgemisch
in Mengen von 0,5-10 Gew.% eingesetzt. Das Mischungsverhältnis der
beschichteten SiO₂-Flakes mit Komponente B, insbesondere beschich-
25 teten oder unbeschichteten Aluminiumflakes, hängt vom gewünschten
Effekt ab. Vorzugsweise werden die SiO₂-Flakes mit Komponente B im
Verhältnis von 5 : 1, insbesondere von 3 : 1 eingesetzt.

Im Lack hat die erfindungsgemäße Pigmentmischung den Vorteil, daß der
angestrebte Farbflop-Effekt durch eine einschichtige Lackierung
30 (Einschichtsysteme bzw. als Basecoat im 2-Schichtaufbau) erzielt wird.
Dieser Farbflop ist auch im diffusen Licht sehr deutlich ausgeprägt. Im
Vergleich mit Lackierungen, die ein Interferenzpigment enthalten statt der
beschichteten SiO₂-Flakes, zeigen Lackierungen mit der erfindungs-
35 gemäßen Pigmentmischung eine deutliche Tiefenwirkung und einen
Glitzereffekt sowie einen starken Farbflop.

Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen, z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, haben sich insbesondere Pigmentgemische bestehend aus beschichteten SiO₂-Flakes mit Stapa® - Aluminium- und Goldbronzepasten der Fa. Eckart-Werke - als
5 besonders geeignet erwiesen. Das Pigmentgemisch wird in die Druckfarbe in Mengen von 2-50 Gew.%, vorzugsweise 5-30 Gew.%, und insbesondere 8-15 Gew.% eingearbeitet. Das Mischungsverhältnis von Komponente A zu Komponente B liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1. Die Druckfarben enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch zeigen
10 reinere Farbtöne und sind aufgrund der guten Werte für die Viskosität besser verdruckbar.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Pigmentpräparationen enthaltend beschichtete oder unbeschichtete SiO₂-Flakes, Metalleffektpigmente,
15 Bindemittel und gegebenenfalls Additive, die in Form eines weitgehend lösungsmittelfreien, rieselfähigen Granulats vorliegen. Derartige Granulate enthalten bis zu 95 Gew.% des Pigmentgemisches. Eine Pigmentzubereitung, bei der das erfindungsgemäße Pigmentgemisch mit einem Bindemittel und mit Wasser oder einem organischen Lösemittel und gegebenenfalls Additiven angepastet wird, und die Paste nachfolgend getrocknet und in eine kompakte Teilchenform, z.B. in Granulate, Pellets, Briketts, Masterbatch, Tabletten, gebracht wird, ist insbesondere als Vorprodukt von Druckfarben geeignet.

25 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

30

35

Beispiele**Beispiel 1: Lack**

Formulierungen bestehend aus

5

2,50 % mit Fe₂O₃ beschichteten SiO₂-Flakes mit einer Teilchengröße von 5 - 40 µm (Fa. Merck KGaA)

1,50 % Monastralgrün 6Y spez. (Fa. Zeneca)

0,50 % Cappoxytgelb 4214 (Fa. Cappelle)

10

0,03 % Farbruß FW 200 (Fa. Degussa)

0,40 % Dollaraluminium Alpate 7620 NS (Fa. Alcan Toyo Europe)

Rest: Basislack mit 19 % Festkörpergehalt (Acrylat-Melamin) und Verdünnermischung

15

Beispiel 2: Tiefdruck

Druckfarbe bestehend aus

20

70 g Bindemittel der Gebrüder Schmidt 95MB011 auf Nitrocellulosebasis mit ca. 20 % Feststoffgehalt

30 g Pigment 15 g Cromal IV (Fa. Eckart) Al 14-18 µm
15 g mit Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes der Teilchengröße 5-40 µm

25

30 g 1-Ethoxy-2-propanol

Beispiel 3: Kunststoff

30

1 kg Polystyrolgranulat werden in einem Taumelmischer mit 5 g Haftmittel gleichmäßig benetzt. Dazu werden dann 35 g Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes der Teilchengröße von 5-40 µm und 7 g Iridin® 121 mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, BRD mit einer Teilchengröße von 5-20 µm zugegeben und 2 min. lang gemischt

35

Dieses Granulat wird auf einer Spritzgießmaschine unter üblichen Bedingungen zu Stufenplättchen mit den Maßen 4 x 3 x 0,5 cm verarbeitet. Die Stufenplättchen zeichnen sich durch ihren Glanz aus.

5 Beispiel 4: Lidschatten

Phase A

15,00 %	mit TiO ₂ beschichtete SiO ₂ -Flakes der Teilchengröße 5-40 µm (Fa. Merck KGaA)
10 15,00 %	Timiron Super Blue (mit TiO ₂ beschichteter Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm der Fa. Merck KGaA)
49,50 %	Talc
7,50 %	Solanum Tuberosum (Potato Starch)
2,50 %	Magnesium Stearate
15	

Phase B

9,14 %	Isopropyl Stearate
0,53 %	Cetyl Palmitate
0,53 %	Petrolatum
20 0,21 %	Parfüm
0,11 %	Konservierung

Die Bestandteile der Phase A werden zusammengegeben und vorge-
mischt. Anschließend wird die Pudermischung unter Rühren tropfenweise
25 mit der geschmolzenen Phase B versetzt. Die Puder werden bei
40 - 50 bar gepreßt.

Beispiel 5: Duschgel

30 Phase A

0,10 %	mit TiO ₂ beschichtete SiO ₂ -Flakes der Teilchengröße 5-40 µm (Fa. Merck KGaA)
0,10 %	Timiron Super Blue (mit TiO ₂ beschichteter Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm der Fa. Merck KGaA)
35 0,75 %	Xanthan Gum
	ad 100,00 % Aqua

Phase B

20,00 %	Decyl Glycoside
6,65 %	Texapon ASV
5	Sodium Laureth Sulfate
	Magnesium Laureth Sulfate
	Sodium Laureth 8-Sulfate
	Magnesium Laureth 8-Sulfate
	Sodium Oleth Sulfate
10	Magnesium Oleth Sulfate
	0,20 % Konservierung
	0,05 % Parfum

Phase C

15	0,15 % Citric Acid
	10,00 % Aqua

Für Phase A wird das Pigment in das Wasser eingerührt. Xanthan Gum wird unter Rühren langsam eingestreut und gerührt, bis es gelöst ist. Die Phasen B und C werden nacheinander hinzugefügt und dabei langsam gerührt, bis alles homogen verteilt ist.

25

30

35

Patentansprüche

1. Pigmentgemisch bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B Effektpigmente sind.
5
2. Pigmentgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes sind.
10
3. Pigmentgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente B mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Metallplättchen, Graphitplättchen, Aluminiumplättchen, Schichtsilikate, Al₂O₃-Flakes, Fe₂O₃-Flakes, TiO₂-Flakes, Glas- und/oder keramische Plättchen sind.
15
4. Pigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und Komponente B im Verhältnis 10:1 bis 1 :10 gemischt sind.
20
5. Verwendung des Pigmentgemisches nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Pulverlacke, Masterbatches, Kunststoffen, zur Saatguteinfärbung, in kosmetischen Formulierungen und zur Veredelung von Lebensmitteln.
25
6. Formulierungen enthaltend ein Pigmentgemisch nach Anspruch 1.
7. Pigmentzubereitung enthaltend ein Pigmentgemisch nach Anspruch 1 und ein Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines weitgehend lösemittelfreien, rieselfähigen Granulats vorliegt.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09C1/00 C09D5/36 C09D11/02 C08K9/02 A61K7/00																			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09C																			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)																			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category °</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 196 14 636 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,6 column 4, line 37 – line 45 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 196 14 637 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,9 column 4, line 54 – line 57 column 6, line 7 – line 15 ---</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 42 40 511 A (MERCK PATENT GMBH) 9 June 1994 (1994-06-09) cited in the application claims; examples ---</td> <td style="padding: 2px;">1,3-6</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 196 14 636 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,6 column 4, line 37 – line 45 ---	1-6	X	DE 196 14 637 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,9 column 4, line 54 – line 57 column 6, line 7 – line 15 ---	1-6	A	DE 42 40 511 A (MERCK PATENT GMBH) 9 June 1994 (1994-06-09) cited in the application claims; examples ---	1,3-6		-/-	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																	
X	DE 196 14 636 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,6 column 4, line 37 – line 45 ---	1-6																	
X	DE 196 14 637 A (BASF AG) 16 October 1997 (1997-10-16) claims 1,9 column 4, line 54 – line 57 column 6, line 7 – line 15 ---	1-6																	
A	DE 42 40 511 A (MERCK PATENT GMBH) 9 June 1994 (1994-06-09) cited in the application claims; examples ---	1,3-6																	
	-/-																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																			
° Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																			
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report																	
17 September 1999		27/09/1999																	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rosenberger, J																	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 562 329 A (BASF AG) 29 September 1993 (1993-09-29) cited in the application claims 1,2,6 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03423

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19614636	A	16-10-1997	WO	9739065 A	23-10-1997
DE 19614637	A	16-10-1997	WO EP	9739066 A 0892832 A	23-10-1997 27-01-1999
DE 4240511	A	09-06-1994	JP US	6228456 A 5441564 A	16-08-1994 15-08-1995
EP 0562329	A	29-09-1993	DE DE FI JP US	4209242 A 59300363 D 931229 A 6016965 A 5277711 A	23-09-1993 24-08-1995 22-09-1993 25-01-1994 11-01-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: **des Aktenzeichen**

PCT/EP 99/03423

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C09C1/00 C09D5/36 C09D11/02 C08K9/02 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 14 636 A (BASF AG) 16. Oktober 1997 (1997-10-16) Ansprüche 1,6 Spalte 4, Zeile 37 – Zeile 45 ---	1-6
X	DE 196 14 637 A (BASF AG) 16. Oktober 1997 (1997-10-16) Ansprüche 1,9 Spalte 4, Zeile 54 – Zeile 57 Spalte 6, Zeile 7 – Zeile 15 ---	1-6
A	DE 42 40 511 A (MERCK PATENT GMBH) 9. Juni 1994 (1994-06-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,3-6 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. September 1999

27/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Sales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03423

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A.	EP 0 562 329 A (BASF AG) 29. September 1993 (1993-09-29) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,6 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 99/03423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19614636 A	16-10-1997	WO	9739065 A	23-10-1997
DE 19614637 A	16-10-1997	WO	9739066 A	23-10-1997
		EP	0892832 A	27-01-1999
DE 4240511 A	09-06-1994	JP	6228456 A	16-08-1994
		US	5441564 A	15-08-1995
EP 0562329 A	29-09-1993	DE	4209242 A	23-09-1993
		DE	59300363 D	24-08-1995
		FI	931229 A	22-09-1993
		JP	6016965 A	25-01-1994
		US	5277711 A	11-01-1994

This Page Blank (uspto)